

На правах рукописи

**Иванов Иван Леонидович**

**ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ,  
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПЕРЕНОС ЗАРЯДА  
В ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТАХ  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0 - 0.6$ )**

02.00.04 – физическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент  
**Зуев Андрей Юрьевич**

Официальные оппоненты:

**Курумчин Эдхем Хурьятбекович,**  
доктор химических наук, старший научный сотрудник,  
ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,  
зав. лабораторией электрохимического материаловедения

**Проскурнина Наталья Владимировна,**  
кандидат химических наук,  
ФГБУН Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
старший научный сотрудник лаборатории нейтронных исследований вещества

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

Защита состоится 23 июня 2014 года в 12.00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Зал диссертационных советов, комн. 248)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан \_\_\_\_ апреля 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент

 Неудачина Л.К.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Многофункциональные оксидные материалы со смешанной электронной и кислород-ионной проводимостью применяются в настоящее время во многих каталитических и магнитных системах, в устройствах преобразования энергии и получения чистого кислорода. Одними из самых перспективных материалов в данном классе являются сложные оксиды со структурой двойного перовскита  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , где Ln - лантаноид. Кристаллическая структура этого класса сложных оксидов состоит из чередующихся слоёв, содержащих либо только редкоземельный элемент, либо только щелочноземельный металл. Вследствие этого элементарная ячейка  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  удвоена вдоль оси *c* по сравнению с кубическим перовскитом, в структуре которого эти атомы случайно распределены по А-позициям. В зависимости от состава, температуры и парциального давления кислорода дополнительно может происходить упорядочение кислородных вакансий вдоль оси *b* [1,2,3,4,5], приводящее к образованию каналов для перемещения ионов кислорода. Подобные каналы способствуют появлению быстрого кислородно-ионного транспорта в  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  при относительно низких температурах около 400 °С [4], что является уникальным для твердооксидных соединений и открывает большие перспективы применения двойных перовскитов в качестве катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. При низких температурах двойные перовскиты обладают уникальным магнитосопротивлением [4,6], что обуславливает их успешное применение в различных магнитных устройствах. Общеизвестно, что свойства оксидных материалов во многом определяются содержанием кислорода. В этой связи следует отметить, что кислородная нестехиометрия двойных перовскитов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  изменяется в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в достаточно широких пределах  $0 \leq \delta \leq 1,2$ . Поэтому кристаллическая и дефектная структура, общая и кислород-ионная электропроводность, кислородная проницаемость, электрохимическая и каталитическая активность этих оксидов находятся в критической зависимости от кислородной нестехиометрии. В тоже время, сама кислородная нестехиометрия исследовалась в зависимости от парциального давления кислорода только для  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  с Ln = Pr, Gd и Ho [4,7,8,9,10,11,12]. Модельный анализ дефектной структуры двойных перовскитов был выполнен исключительно для  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  [9] и  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  [13]. Именно последние соединения рассматриваются как наиболее перспективные для практических применений. Но, если  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  исследован относительно подробно, и в отношении его сложилась более или менее самосогласованная картина, то  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  исследован значительно меньше, а имеющаяся информация о реальной структуре и свойствам зачастую противоречива. В литературе есть данные о практическом применении замещенных двойных перовскитов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ , однако систематические физико-химические исследования этих соединений не проводились. Это обусловило актуальность настоящей работы, выполненной на кафедре физической химии Института естественных наук Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, в рамках государственного контракта № 11.519.11.6002 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» и тематики грантов РФФИ: № 09-03-00620-а, № 10-03-01139-а, № 12-03-91663-ЭРА\_а и № 12-03-31317 мол\_а.

### Цели и задачи работы

Настоящая работа направлена на исследование кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии двойных перовскитов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ , и установление взаимосвязи между дефектной структурой и переносом заряда в этих соединениях, а также исследование их электрохимических характеристик, как катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов с электролитом  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ .

Поставленные цели достигались решением следующих конкретных задач:

1. Изучить методом рентгенографического анализа *in situ* кристаллическую структуру двойных перовскитов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ) в интервале температур 298 – 1323 К на воздухе и в газовых средах с пониженным парциальным давлением кислорода;
2. Методом калориметрии растворения определить стандартную энтальпию образования оксидов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ) при 298 К в зависимости от индекса кислородной нестехиометрии  $\delta$ ;
3. Методами кулонометрического и окислительно-восстановительного титрования, а также термогравиметрического анализа определить зависимости кислородной нестехиометрии  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ) от температуры и парциального давления кислорода ( $p\text{O}_2$ ) в интервалах  $1023 \leq T, \text{K} \leq 1323$  и  $10^{-5} \leq p\text{O}_2/\text{атм} \leq 0,21$  соответственно;
4. Проанализировать с модельных представлений дефектную структуру  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ) и получить теоретические уравнения  $\log(p\text{O}_2/\text{атм}) = f(\delta, T)$  в рамках предложенных моделей;
5. Минимизацией отклонений теоретических зависимостей от экспериментальных данных  $\log(p\text{O}_2/\text{атм}) = f(\delta, T)$  установить адекватную модель дефектной структуры соединений  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ). Определить константы равновесия процессов дефектообразования и рассчитать концентрации дефектов, рассматриваемых в модели, как функции парциального давления кислорода, температуры и кислородной нестехиометрии.
6. Поляризационным методом с использованием микроэлектрода из  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  определить парциальную кислород-ионную проводимость оксида  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в интервалах  $873 \leq T, \text{K} \leq 1073$  и  $10^{-5} \leq p\text{O}_2/\text{атм} \leq 0,21$  соответственно;
7. Определить зависимости термо-ЭДС и общей электропроводности оксидов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ) от температуры и парциального давления кислорода в интервалах  $1023 \leq T, \text{K} \leq 1323$  и  $10^{-5} \leq p\text{O}_2/\text{атм} \leq 0,21$  соответственно;
8. Выполнить совместный анализ данных по дефектной структуре, термо-ЭДС, электронной и ионной проводимости исследуемых двойных перовскитов. Установить природу носителей и механизм переноса заряда. Рассчитать основные параметры переноса доминирующих электронных носителей заряда (концентрации, подвижности, теплоты переноса, парциальные проводимости и энергию активации переноса) и ионных носителей заряда (подвижности, коэффициент самодиффузии кислорода, числа переноса и энергию активации переноса).
9. Исследовать химическую совместимость  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ) с электролитом  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  в зависимости от температуры на воздухе. Измерить

поляризационное сопротивление катодов на основе указанных составов в контакте с твердым электролитом  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$

#### Научная новизна

1. Впервые установлено, что в исследованном интервале температур 298 – 1323 К на воздухе  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) имеют тетрагональную структуру, тогда как в средах с пониженным  $p\text{O}_2$  структура  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  претерпевает  $P4/mmm - Pmmm$  переход, температура которого понижается с уменьшением  $p\text{O}_2$ .
2. Впервые показано, что химическое расширение решетки  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) отсутствует в силу антибатного относительного изменения параметров  $a$  и  $c$ .
3. Впервые определена стандартная энтальпия образования  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  при 298 К в зависимости от содержания кислорода,  $\delta$ , и показано, что она становится более отрицательной с его уменьшением.
4. Впервые построены равновесные  $p\text{O}_2 - T - \delta$  диаграммы для двойных перовскитов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) в интервалах  $1023 \leq T, K \leq 1323$  и  $-5 \leq \log(p_{\text{O}_2} / \text{атм}) \leq -0,68$ .
5. Впервые выполнен модельный анализ дефектной структуры двойных перовскитов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ), в рамках которого показано, что экспериментальные данные  $\delta = f(p\text{O}_2, T)$  адекватно описываются различными моделями для всех исследованных оксидов.
6. Впервые измерены функциональные зависимости кислород-ионной проводимости  $\text{PrBaCo}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{6-\delta}$  от температуры, парциального давления и нестехиометрии по кислороду, и впервые определены параметры ионного транспорта (числа переноса, подвижность и коэффициент самодиффузии ионов кислорода, энергия активации коэффициента самодиффузии ионов кислорода).
7. Впервые установлены функциональные зависимости термо-ЭДС и общей проводимости  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) от температуры, парциального давления и нестехиометрии по кислороду.
8. Впервые показано, что увеличение содержания железа в  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ведет к уменьшению рабочей температуры катода при одинаковой величине его поляризационного сопротивления.

#### Практическая ценность

1. Равновесные  $p\text{O}_2 - T - \delta$  диаграммы оксидных фаз  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) и стандартные энтальпии  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  образования при разном содержании кислорода,  $\delta$ , являются фундаментальными справочными данными.
2. Результаты исследования электротранспортных и электрохимических свойств двойных перовскитов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) и определения их химической совместимости с электролитом  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  имеют значение для оценки их применения в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах.
3. Полученные результаты и разработанные теоретические подходы носят фундаментальный материаловедческий характер и служат физико-химической основой получения и выбора оптимальных режимов эксплуатации материалов на основе  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) для различных устройств, таких как кислородные мембраны, катоды среднетемпературных твердооксидных топливных элементов и катализаторов.

### На защиту выносятся:

1. Температурные зависимости параметров кристаллической решётки  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) на воздухе и в средах с пониженным парциальным давлением кислорода;
2. Зависимость стандартной энтальпии образования  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  от содержания кислорода,  $6-\delta$ , при 298 К;
3. Зависимости кислородной нестехиометрии  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) от температуры и парциального давления кислорода;
4. Теоретические модели дефектной структуры и результаты их верификации с привлечением экспериментальных данных  $\delta = f(p\text{O}_2, T)$  для двойных перовскитов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ );
5. Зависимости термо-ЭДС и общей (электронной) электропроводности  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) от температуры, парциального давления кислорода и кислородной нестехиометрии;
6. Зависимости кислород-ионной проводимости  $\text{PrBaCo}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{6-\delta}$  от кислородной нестехиометрии, температуры и парциального давления кислорода. Результаты расчета основных параметров кислород-ионного транспорта;
7. Теоретические модели электронного транспорта в  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ). Результаты корреляционного анализа этих моделей и экспериментальных данных по термо-ЭДС,  $Q = f(\delta)_T$ .
8. Результаты исследования химической совместимости и поляризационного сопротивления катодов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) в паре с электролитом  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ .

### Публикации

Результаты диссертационной работы изложены в 22 публикациях, в том числе 5 статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК, и 17 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

### Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: «4th European Fuel Cell Piero Lunghi Conference and Exhibition» (Rome, Italy, 2011); «11-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионники твёрдого тела»» (Черноголовка, 2012); «International Engineering Foundation Conference on Nonstoichiometric Compounds V» (Taormina, Sicily, Italy, 2012); «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2012» (Екатеринбург, 2012); «XXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»» (Екатеринбург, 2012); «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2013); «The 19th International Conference on Solid State Ionics» (Kyoto, Japan, 2013); «14th European conference on solid state chemistry» (Bordeaux, France, 2013); «XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»» (Екатеринбург, 2013).

### Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 170 страницах, работа содержит 13 таблиц, 87 рисунков, список литературы – 113 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность темы, сформулированы основные цели и задачи работы, обсуждается практическое и научное значение работы, даётся краткая характеристика изучаемых объектов.

**В первой главе** приводится критический анализ литературных данных по кристаллической и дефектной структуре, кислородной нестехиометрии, электротранспортным свойствам, термодинамике образования и электрохимическим свойствам двойных перовскитов  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{PЗЭ}$ ,  $\text{M}=\text{3d-металл}$ ).

**Во второй главе** на основании резюме анализа литературы определяется цель исследования и конкретизируются задачи для ее достижения.

**В третьей главе** представлены характеристики исходных материалов, методы синтеза сложных оксидов, инструментальные методы исследования кристаллической структуры и физико-химических свойств оксидов.

Синтез образцов для исследований осуществляли по глицерин-нитратной технологии. Чистота всех исходных реактивов превышала 99%. Конечная температура синтеза образцов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) на воздухе составляла 1100 °С.

Рентгенографические исследования проводили при комнатной температуре на дифрактометрах ДРОН-6 (Буревестник, Россия) и Equinox 3000 (Inel, Франция) с использованием  $\text{Cu-K}_\alpha$ -излучения. Высокотемпературный рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Equinox 3000, снабжённом высокотемпературной камерой НТК 16N (Anton Paar, Австрия), в интервале температур 25–1050 °С в атмосферах с регулируемым  $p\text{O}_2$ . Уточнение параметров структуры исследуемых образцов проводили в программной среде Rietica 2.1. Для фазового анализа использовали базу данных PDF-2 2010.

Калориметрические измерения выполняли с использованием специально изготовленного калориметра Нернста с калориметрической жидкостью 6M HCl.

Изменение кислородной нестехиометрии определяли термогравиметрическим методом (ТГА) и методом кулонометрического титрования в зависимости от температуры и  $p\text{O}_2$  в интервалах 750–1050 °С и  $10^{-5} \leq p\text{O}_2/\text{атм} \leq 0,21$  соответственно. ТГА измерения были выполнены на приборе STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Кулонометрическое титрование проводили в установке оригинальной конструкции. Её особенностью является применение газового буфера,  $p\text{O}_2$  в котором поддерживается равным давлению кислорода внутри кулонометрической ячейки, что позволяет минимизировать не электрохимический перенос кислорода в ячейку.

Абсолютное значение нестехиометрии определено методами окислительно-восстановительного титрования (О-В) и ТГА (восстановления в токе водорода).

Кислород-ионную проводимость исследовали модифицированным методом Хебба-Вагнера в измерительной ячейке с микроэлектродом  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ . Измерения выполнены в интервале температур 600–800 °С и парциальных давлений кислорода  $10^{-6} \leq p\text{O}_2/\text{атм} \leq 0,21$ .

Общую удельную электропроводность измеряли на спеченных образцах 4-х контактным методом на постоянном токе в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в интервалах 25–1100 °С и  $10^{-5} \leq p\text{O}_2/\text{атм} \leq 0,21$ .

Коэффициент термо-ЭДС определяли в интервалах  $750 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1050$  и  $10^{-5} \leq p\text{O}_2/\text{атм} \leq 0,21$  при градиенте температуры на образце 10–15 °С и корректировали на значение термо-ЭДС платиновых электродов.

Термическое расширение образцов определяли на воздухе в температурном интервале 25–1100 °С со скоростью нагрева и охлаждения 5 °С/мин на dilatометре DIL 402 C (Netzsch, Германия).

Химическая совместимость  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  с электролитным материалом  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  изучена методом контактных отжигов с последующим РФА продуктов взаимодействия в интервале температур 800–1200 °С на воздухе.

Поляризационное сопротивление катодов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  в паре с электролитом  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  измеряли методом импедансной спектроскопии в интервале температур 650–725 °С на воздухе в симметричной электрохимической ячейке типа *катодный материал|электролит|катодный материал*.

В четвертой главе содержатся основные результаты исследования кристаллической и дефектной структуры, термодинамики образования, кислородной нестехиометрии, электротранспортных свойств  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) и приводятся данные по химической совместимости и поляризационному сопротивлению катодов из этих оксидов в паре с электролитом  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ .

### Кристаллическая структура двойных перовскитов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$

Методом рентгенографического анализа *in situ* установлено, что в исследованном интервале температур 25 – 1050 °С на воздухе двойные перовскиты  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) имеют тетрагональную структуру (рисунок 1 а).

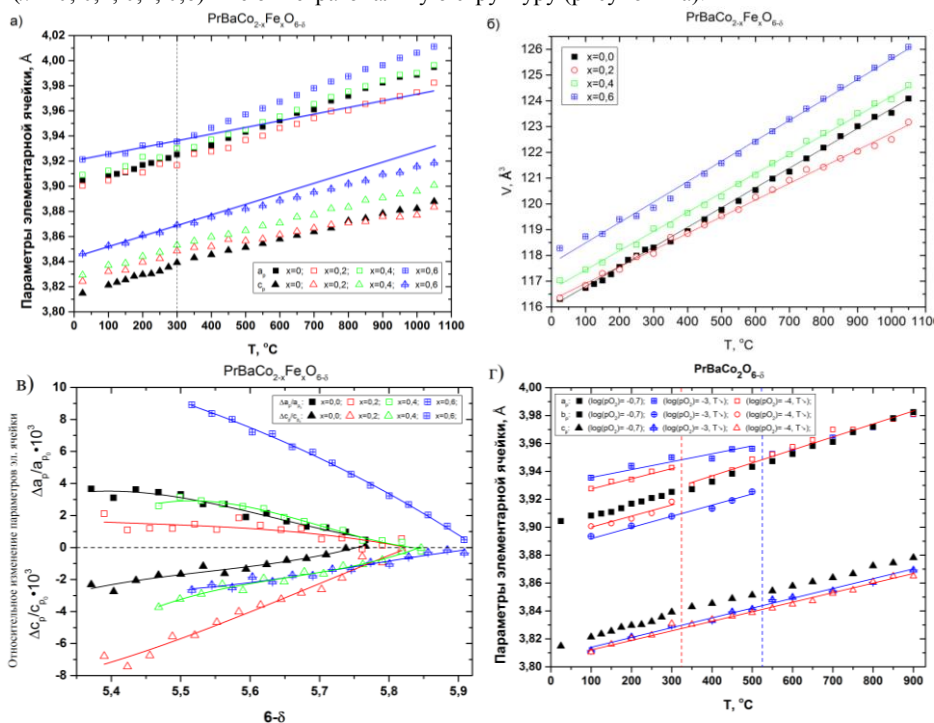


Рисунок 1 – Зависимость параметров (а, г), объема (б) и относительного изменения параметров (в) элементарной ячейки  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  от температуры на воздухе ( $x=0; 0,2; 0,4$  и  $0,6$ ) и при различных  $p\text{O}_2$  ( $x=0$ )



В средах с пониженным  $pO_2$  структура  $PrBaCo_2O_{6-\delta}$  претерпевает  $P4/mmm - Pm\bar{m}m$  переход, температура которого понижается с уменьшением  $pO_2$  (рисунок 1 г). Показано, что объемное химическое расширение решетки  $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) отсутствует при повышении температуры (рисунок 1 б) в силу антибатного относительного отклонения параметров  $a$  и  $c$  (рисунок 1 в) от линейного тренда, рассчитанного в низкотемпературной области, где, соответственно, химическое расширение и сжатие не наблюдаются.

Структурный переход, сопровождаемый изменением пространственной группы, в двойных перовскитах  $LnBaCo_2O_{6-\delta}$  связан с упорядочением кислородных вакансий, которое достигается вблизи  $\delta=0,5$ . В настоящей работе установлено, что содержание кислорода в  $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  для  $x = 0; 0,2; 0,4$  и  $0,6$  составляет 5,5 на воздухе при температурах 850 °C, 880 °C, 948 °C и 1078 °C, соответственно, т.е. существенно выше, например, температуры (475 °C), при которой соответствующий переход наблюдается в  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  [5]. Можно предположить, что высокая температура препятствует упорядочению кислородных вакансий вдоль оси  $b$  в структуре  $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  на воздухе. При понижении  $pO_2$  существенно уменьшается температура, при которой в  $PrBaCo_2O_{6-\delta}$  достигается пороговая величина содержания кислорода 5,5, и, как следствие, при этой температуре наблюдается искомый переход (рисунок 1 г).

### **Кислородная нестехиометрия и дефектная структура оксидов $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$**

Кислородная нестехиометрия  $\delta$  двойных перовскитов  $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) в зависимости от  $T$  и  $pO_2$  приведена на рисунке 2. Абсолютные значения кислородной нестехиометрии, определённые независимыми методами и представленные в таблице 1, хорошо согласуются друг с другом.

Таблица 1 – кислородная нестехиометрия  $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$

$PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$	$\delta$ при 900°C	
	ТГА	О-В титрование
$x=0$	0,522±0,001	0,53±0,02
$x=0,2$	0,512±0,001	-
$x=0,4$	0,471±0,001	0,48±0,02
$x=0,6$	0,397±0,001	-

Введение железа в  $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  приводит к уменьшению кислородной нестехиометрии при тех же условиях, что, по-видимому, связано с увеличением средней энергии связи 3d-металл-О. Значения  $\delta$  больше 0,5 достигаются при всех исследованных значениях  $T$  и  $pO_2$  (рисунок 2).

Парциальные молярные энтальпия,  $\Delta\tilde{h}_O$ , и энтропия,  $\Delta\tilde{s}_O$ , выделения кислорода из решётки  $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ , рассчитанные из угловых коэффициентов линейных зависимостей  $\ln pO_2 = f(1/T)_\delta$  и  $T \ln pO_2 = f(T)_\delta$ , имеют различимый экстремум вблизи содержания кислорода 5,5–5,6. С дальнейшим увеличением дефицита кислорода в решетке происходит заметное уменьшение  $\Delta\tilde{s}_O$ , тогда как  $\Delta\tilde{h}_O$  в пределах погрешности остается величиной постоянной. Достижение экстремумов при  $6-\delta \approx 5,5$ , возможно, связано с упорядочением кислородных вакансий в  $PrBaCo_2O_{6-\delta}$  при этом содержании кислорода. В качестве примера на рисунке 3 представлены значения  $\Delta\tilde{h}_O$  и  $\Delta\tilde{s}_O$   $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  для  $x = 0$  (а) и  $0,2$  (б) в зависимости от  $\delta$ .

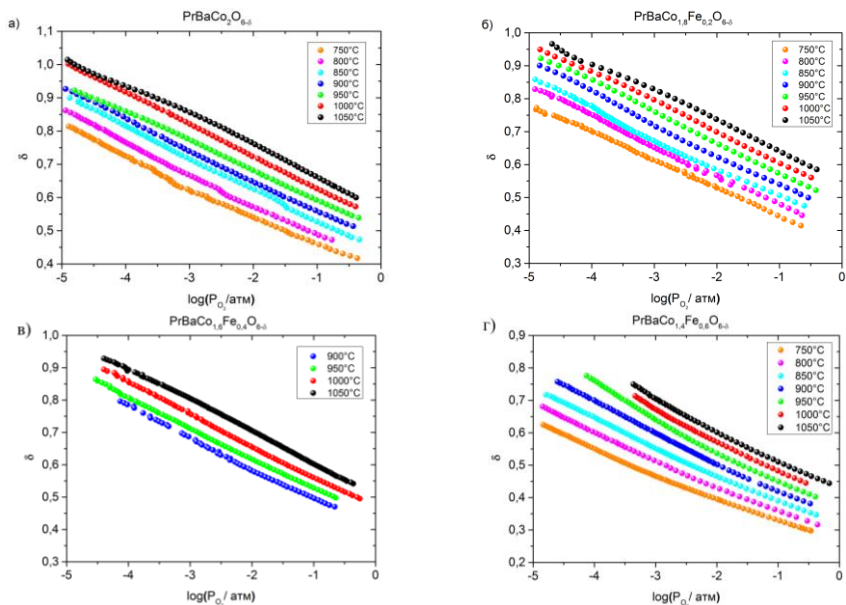


Рисунок 2 – Кислородная нестехиометрия  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  для  $x = 0$  (а); 0,2 (б); 0,4 (в) и 0,6 (г) в зависимости от парциального давления кислорода при разных  $T$

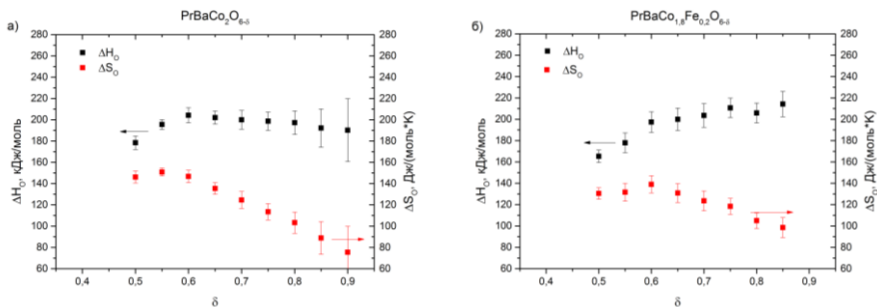


Рисунок 3 – Парциальные молярные энтальпия и энтропия выделения кислорода из решётки  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  для  $x = 0$  (а) и 0,2 (б) в зависимости от  $\delta$

Анализ дефектной структуры  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) был выполнен в рамках трех моделей с использованием системы точечных дефектов в номенклатуре Крёгера-Винка.

В основе *модели I* лежит выбор в качестве кристалла сравнения двойного перовскита  $\text{ABaCo}_2\text{O}_{5,5}$  [14]. *Модель II* основана на выборе в качестве идеального кристалла «простого» кубического перовскита состава  $\text{PrCoO}_3$  по аналогии с  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  [14, 15]. *Модель III* дефектной структуры значительно отличается от предыдущих по причине того, что учитывается возможное существование атомов празеодима в степени окисления +4 наряду со степенью окисления +3 в  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ . Это предположение основано на данных рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии [16]. В качестве кристалла сравнения был выбран  $\text{PrCoO}_3$ , как и в *модели II*. В соответствии с номенклатурой Крёгера-Винка в рамках рассматриваемой модели можно записать новую составляющую и новый точечный дефект  $\text{Pr}_{\text{Pr}}^\times$  – атом празеодима в степени окисления +3 в регулярных позициях и  $\text{Pr}_{\text{Pr}}^{4+}$  – атом празеодима в степени окисления +4 в регулярных позициях, соответственно, в дополнение к составляющим и дефектам, определенным в *модели II*. Соответствующие моделям реакции образования дефектов даны в таблице 2. Модельные выражения были получены аналитическим решением систем уравнений, включающих выражения для констант равновесия реакций дефектообразования вместе с условиями постоянства массы и электронейтральности. Поскольку кислородная нестехиометрия оксидов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  была исследована в относительно узком интервале температур 750–1050 °С, энтальпии реакций образования дефектов в этом температурном интервале можно считать практически постоянными. Это позволяет ввести в модельные уравнения температурные зависимости констант равновесия  $K_i = K_i^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_i^0}{RT}\right)$  и

выполнить регрессионный анализ в трёхмерном пространстве, используя весь массив экспериментальных данных  $\log(p\text{O}_2)=f(\delta, T)$  для исследуемых двойных перовскитов, в соответствии с предложенными моделями дефектной структуры. Такой подход обладает тем преимуществом, что позволяет анализировать весь массив экспериментальных данных  $\delta = f(p\text{O}_2, T)$  одновременно, не прибегая к последовательному анализу отдельных изотерм.

Верификация моделей была выполнена методом минимизации отклонений (МНК) модельных уравнений от данных  $\delta = f(p\text{O}_2, T)$  для  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0; 0,2; 0,4$  и  $0,6$ ). Результаты верификации представлены в таблице 2 и, в качестве примера, на рисунке 4 а для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .

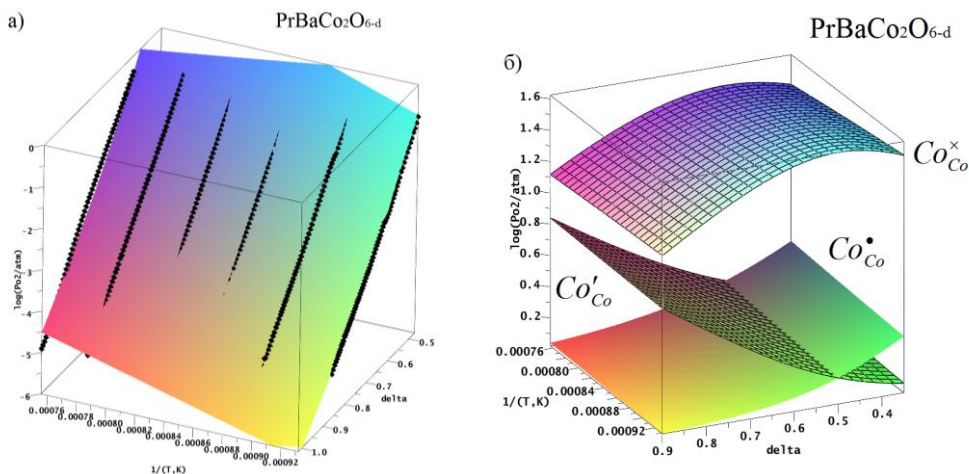


Рисунок 4 – Кислородная нестехиометрия (символы) и результаты верификации *модели II* дефектной структуры  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (поверхность) (а) и зависимости концентрации (б) ионов 3d-металла в подрешетке кобальта в  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  от температуры и кислородной нестехиометрии, вычисленные по *модели II*

Полученные в результате минимизации отклонений параметры моделей,  $\Delta H_i$  и  $\ln K_i^0$  приведены в таблице 2. В качестве примера на рисунке 4 б представлены концентрации точечных дефектов  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  в зависимости от  $T$  и  $\delta$ .

Как следует из таблицы 2, для всех обсуждаемых моделей дефектной структуры фактор корреляции  $R^2$  превышает 99%, из чего следует, что их дискриминацию невозможно провести, основываясь только на данных по кислородной нестехиометрии.

Таблица 2 – Результаты верификации моделей дефектной структуры  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  с использованием экспериментальных данных по кислородной нестехиометрии

Образец	Модель	Реакция дефектообразования	$\Delta H_i$ , кДж/моль	$\ln K_i^0$	$R^2$
$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	I	$O_o^\times + 2Co_{Co}^\bullet = \frac{1}{2}O_2 + V_o^{\bullet\bullet} + 2Co_{Co}^\times$	101,5	10,6	0,990
		$2Co_{Co}^\times \Leftrightarrow Co_{Co}' + Co_{Co}^\bullet$	-6,2	-4,9	
		$O_o^\times + V_o^\times(str) = V_o^{\bullet\bullet} + O_i^{\prime\prime}$	-37,9	-8,9	
	II	$O_o^\times + 2Co_{Co}^\bullet = \frac{1}{2}O_2 + V_o^{\bullet\bullet} + 2Co_{Co}^\times$	-41,8	-5,1	0,996
		$2Co_{Co}^\times \Leftrightarrow Co_{Co}' + Co_{Co}^\bullet$	40,2	-0,0019	
		$V_o^{\bullet\bullet} + Ba_{Pr}' = (V_o^{\bullet\bullet} - Ba_{Pr}')^\bullet$	102,0	14,0	
	III	$O_o^\times + 2Pr_{Pr}^\bullet = \frac{1}{2}O_2 + V_o^{\bullet\bullet} + 2Pr_{Pr}^\times$	286,8	24,2	0,998
		$Pr_{Pr}^\times + B_{Co}^\times = Pr_{Pr}^\bullet + B_{Co}'$	-10,8	-4,3	
		$2Co_{Co}^\times \Leftrightarrow Co_{Co}' + Co_{Co}^\bullet$	11,1	-3,9	
		$V_o^{\bullet\bullet} + Ba_{Pr}' = (V_o^{\bullet\bullet} - Ba_{Pr}')^\bullet$	-175,9	-12,2	
$\text{PrBaCo}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{6-\delta}$	I	$O_o^\times + 2B_{Co}^\bullet = \frac{1}{2}O_2 + V_o^{\bullet\bullet} + 2B_{Co}^\times$	112,2	11,5	0,991
		$2B_{Co}^\times = B_{Co}' + B_{Co}^\bullet$	-6,2	-7,3	
		$O_o^\times + V_o^\times(str) = V_o^{\bullet\bullet} + O_i^{\prime\prime}$	-37,9	-5,4	
	II	$O_o^\times + 2B_{Co}^\bullet = \frac{1}{2}O_2 + V_o^{\bullet\bullet} + 2B_{Co}^\times$	-68,3	-8,9	0,996
		$2B_{Co}^\times = B_{Co}' + B_{Co}^\bullet$	29,3	-1,0	
		$V_o^{\bullet\bullet} + Ba_{Pr}' = (V_o^{\bullet\bullet} - Ba_{Pr}')^\bullet$	155,8	19,5	
$\text{PrBaCo}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{6-\delta}$	I	$O_o^\times + 2B_{Co}^\bullet = \frac{1}{2}O_2 + V_o^{\bullet\bullet} + 2B_{Co}^\times$	128,8	12,	0,994
		$2B_{Co}^\times = B_{Co}' + B_{Co}^\bullet$	39,2	-1,0	
		$O_o^\times + V_o^\times(str) = V_o^{\bullet\bullet} + O_i^{\prime\prime}$	-2,9	-4,3	
	II	$O_o^\times + 2B_{Co}^\bullet = \frac{1}{2}O_2 + V_o^{\bullet\bullet} + 2B_{Co}^\times$	-62,2	-9,6	0,998
		$2B_{Co}^\times = B_{Co}' + B_{Co}^\bullet$	50,7	1,4	
		$V_o^{\bullet\bullet} + Ba_{Pr}' = (V_o^{\bullet\bullet} - Ba_{Pr}')^\bullet$	138,2	18,1	
$\text{PrBaCo}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{6-\delta}$	I	$O_o^\times + 2B_{Co}^\bullet = \frac{1}{2}O_2 + V_o^{\bullet\bullet} + 2B_{Co}^\times$	-43,03	-7,8	0,998
		$2B_{Co}^\times = B_{Co}' + B_{Co}^\bullet$	109,1	8,1	
		$O_o^\times + V_o^\times(str) = V_o^{\bullet\bullet} + O_i^{\prime\prime}$	-83,3	-14,3	
	II	$O_o^\times + 2B_{Co}^\bullet = \frac{1}{2}O_2 + V_o^{\bullet\bullet} + 2B_{Co}^\times$	80,1	7,4	0,995
		$2B_{Co}^\times = B_{Co}' + B_{Co}^\bullet$	50,7	-1,6	
		$V_o^{\bullet\bullet} + Ba_{Pr}' = (V_o^{\bullet\bullet} - Ba_{Pr}')^\bullet$	138,2	-1,1	

## Электротранспортные свойства двойных перовскитов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$

Общую электропроводность и термо-ЭДС  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) исследовали 4-х контактным методом на постоянном токе, а кислород-ионный транспорт в  $\text{PrBaCo}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{6-\delta}$  – поляризационным методом в зависимости от  $T$  и  $p\text{O}_2$ . Общая (на воздухе) и кислород-ионная электропроводности  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  представлены на рисунках 5 а и 5 б для  $x=0; 0,2; 0,4; 0,6$  и  $x=0,4$  соответственно.

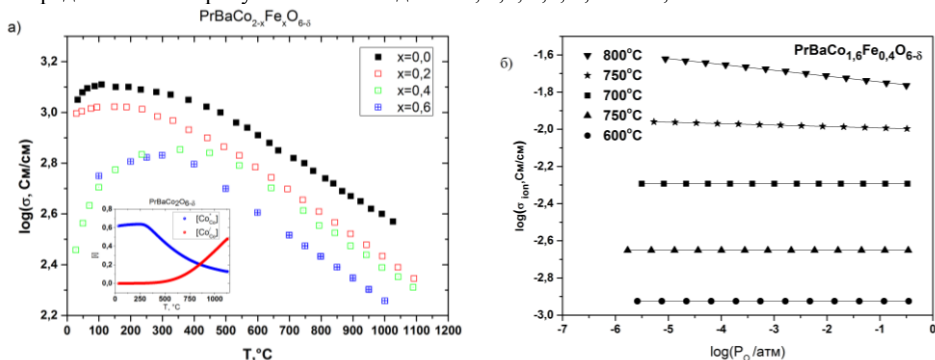


Рисунок 5 – Удельная общая электропроводность на воздухе (а) и удельная кислород-ионная электропроводность в зависимости от  $p\text{O}_2$  (б) для  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  при разных температурах

Из сравнения рисунков 5 а и 5 б видно, что число переноса ионов кислорода не превышает 0,01%, следовательно, основными носителями заряда в  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  являются электронные дефекты. Подвижность и коэффициент самодиффузии кислорода, рассчитанные из данных по кислород-ионной электропроводности и кислородной нестехиометрии  $\text{PrBaCo}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{6-\delta}$ , представлены на рисунке 6. Рассчитанная величина энергии активации самодиффузии ионов кислорода находится в диапазоне 0,518–0,565 эВ при исследованных  $T$  и  $\delta$ , что согласуется с величиной 0,55 эВ, ранее найденной для самодиффузии ионов кислорода в незамещенном двойного перовскита  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  [17].

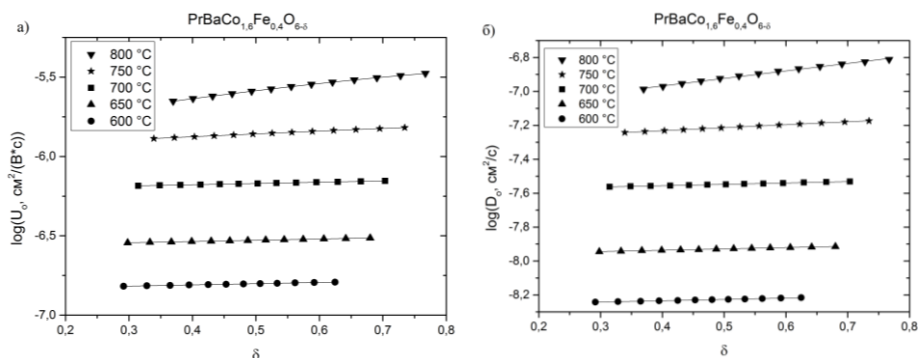


Рисунок 6 – Подвижность (а) и коэффициент самодиффузии (б) ионов кислорода в  $\text{PrBaCo}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{6-\delta}$  в зависимости от  $p\text{O}_2$  при разных температурах

Падение электропроводности  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  на воздухе с температурой (рисунок 5 а) выше  $300^\circ\text{C}$  связано с одновременным уменьшением концентрации дырок (врезка на рисунке 5 а). Замещение кобальта на железо в  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  приводит к уменьшению общей электропроводности на воздухе вследствие одновременного уменьшения подвижности дырок, так как их концентрация при этом увеличивается.

На рисунке 7 представлены барические зависимости удельной общей электропроводности  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0; 0,2; 0,4; 0,6$ ).

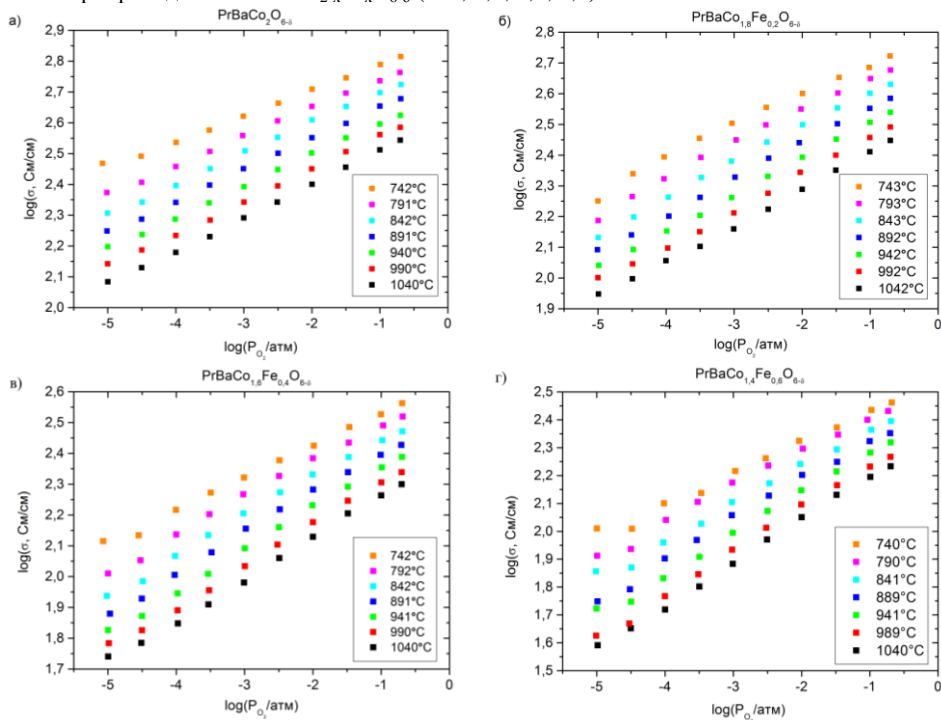


Рисунок 7 – Барические зависимости удельной общей электропроводности  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  с содержанием железа  $x=0$  (а),  $x=0,2$  (б),  $x=0,4$  (в) и  $x=0,6$  (г) при разных температурах

Одновременно с измерением общей электропроводности были проведены измерения термо-ЭДС  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  в зависимости от температуры и  $p\text{O}_2$ . В качестве примера термо-ЭДС  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  представлена на рисунке 8 а и 8 б для  $x=0$  и  $x=0,2$  соответственно. Зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС имеют схожий характер для всех исследованных двойных перовскитов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ . Наблюдаемое уменьшение общей электропроводности и одновременное увеличение положительной по знаку термо-ЭДС при понижении  $p\text{O}_2$  свидетельствуют о дырочной природе доминирующих носителей заряда в  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ .

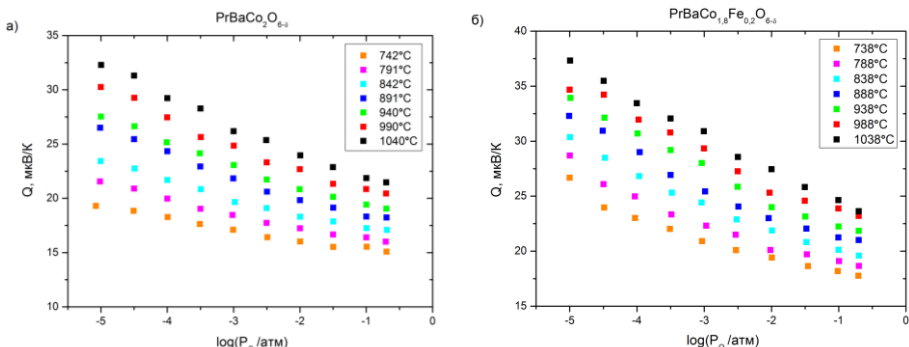


Рисунок 8 – Барические зависимости термо-ЭДС  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  с содержанием железа  $x=0$  (а) и  $x=0,2$  (б) при разных температурах

Значение коэффициента термо-ЭДС исследуемых двойных перовскитов при условии, что электроны и электронные дырки подвижны, а вклад ионов кислорода, как было показано, незначителен, определяется известным соотношением

$$Q = t_e Q_e + t_h Q_h = \frac{n \cdot Q_e + L \cdot p \cdot Q_h}{n + L \cdot p}, \quad (1)$$

где  $Q_h$ ,  $Q_e$ , и  $t_h$ ,  $t_e$  – парциальные коэффициенты термо-ЭДС и числа переноса дырок и электронов, соответственно, а  $L$ ,  $p$  и  $n$  – отношение подвижностей дырок и электронов и их концентрации соответственно.

В модели локализованных электронных дефектов парциальные коэффициенты термо-ЭДС электронов и электронных дырок определяются соотношениями:

$$Q_h = \frac{k}{|e|} \left[ \ln \left\{ \frac{N_h}{p} \right\} + \frac{S_h^*}{k} \right] \quad (2)$$

и

$$Q_e = -\frac{k}{|e|} \left[ \ln \left\{ \frac{N_e}{n} \right\} + \frac{S_e^*}{k} \right], \quad (3)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $e$  – элементарный заряд,  $S_h^*$  и  $S_e^*$  – энтропии переноса дырок и электронов соответственно.

Концентрации электронов и дырок были рассчитаны по моделям дефектной структуры. В рамках *моделей I и II*  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  (*приближения I и II*) концентрации электронов, дырок и доступных для прыжка позиций равны  $n = [B_{Co}^I]$ ,

$p = [B_{Co}^*]$  и  $N_n = N_p = [B_{Co}^x]$  соответственно. В рамках *модели III* можно принять, что дырочный перенос в подрешетках кобальта и празеодима неразличим (*приближение III*). Другими словами, вклады по этим подрешеткам в парциальный коэффициент термо-ЭДС дырок в рамках этого приближения не дифференцируется. Это приближение приводит к следующим выражениям концентрации носителей и доступных позиций:  $p = [B_{Co}^I] + [Pr_{Pr}^I]$ ,  $n = [B_{Co}^I]$ ,  $N_n = [B_{Co}^x]$  и  $N_h = [B_{Co}^x] + [Pr_{Pr}^x]$ .

Подстановка указанных концентраций в уравнения (1)–(3) приводит к модельному уравнению  $Q = f(\delta, L, S_e^*, S_h^*)_T$ , содержащему три априори неизвестных параметра:  $L$ ,  $S_e^*$  и  $S_h^*$ . Верификация этого уравнения была выполнена методом минимизации

отклонений рассчитанных значений от экспериментальных данных  $Q=f(\delta)_T$ , пересчитанных из экспериментальных зависимостей  $Q=f(\log(pO_2))_T$  с использованием данных по кислородной нестехиометрии  $\delta=f(\log(pO_2))_T$ .

В качестве примера на рисунке 9 приведены результаты верификации модельных выражений термо-ЭДС, полученных в рамках различных приближений, для недопированного двойного перовскита  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  при 1040 °С.

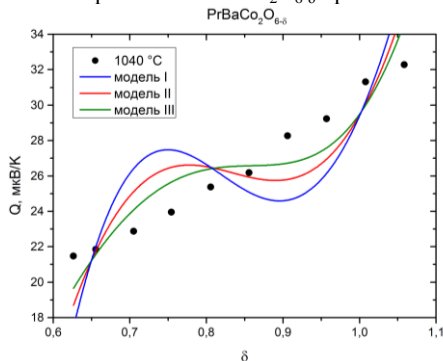


Рисунок 9 –Термо-ЭДС  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  в зависимости от кислородной нестехиометрии при температуре 1040 °С (точки), линии – модельные расчеты

Как следует из рисунка 9, *приближение III* заметно лучше описывает экспериментальные данные для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  в исследованной области кислородной нестехиометрии при 1040 °С по сравнению с первыми двумя приближениями. При всех исследованных температурах, как для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , так и для  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0,2 - 0,6$ ), были получены аналогичные результаты. Однако, как следует из рисунка 9, даже на модельной кривой для *приближения III* имеется выраженный перегиб, отсутствующий на экспериментальной зависимости.

### Термодинамика образования двойного перовскита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Стандартная энтальпия образования двойного перовскита  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  при 298 К была определена на основе термохимического цикла, представленного на рисунке 10 и включающего в себя следующие химические реакции с соответствующими стандартными энтальпиями.

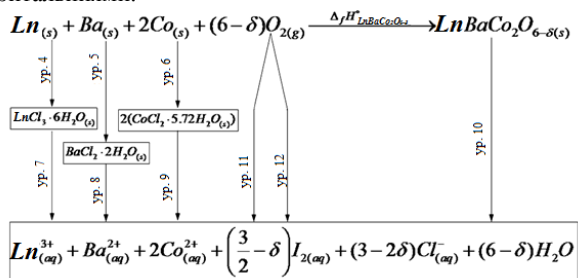
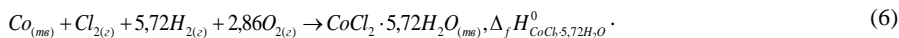
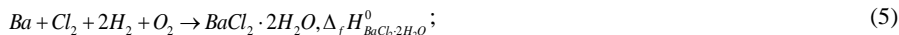
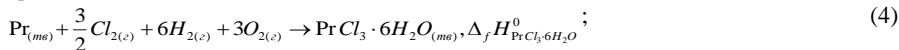


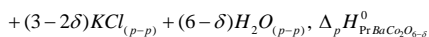
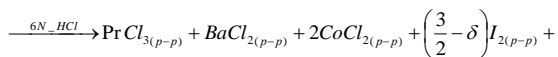
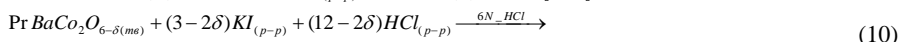
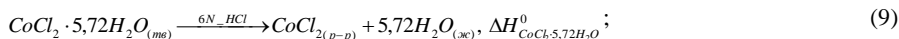
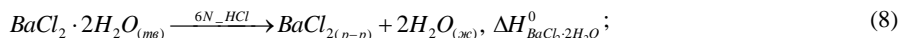
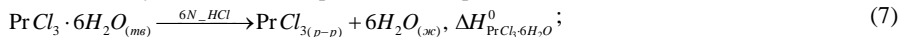
Рисунок 10 – Термохимический цикл для вычисления энтальпии образования двойного перовскита  $\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , где Ln=Pr



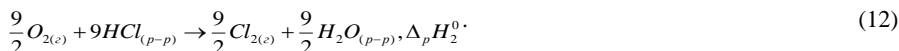
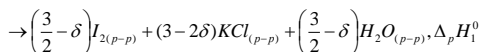
1. Образование кристаллогидратов хлоридов празеодима, бария и кобальта из простых веществ:



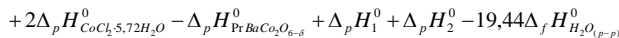
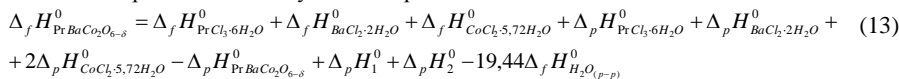
2. Растворение указанных кристаллогидратов и  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  в 6N растворе соляной кислоты, в случае двойного перовскита содержащем 20г/л KI:



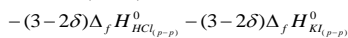
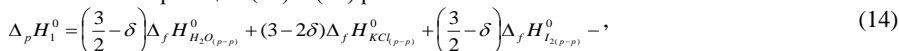
3. Окислительно-восстановительное взаимодействие кислорода с иодид- и хлорид-ионами:



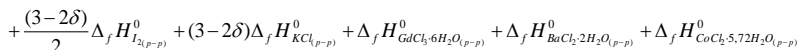
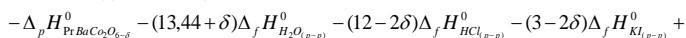
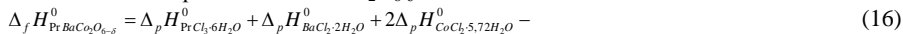
Стандартная энтальпия образования  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  на основе представленного цикла может быть рассчитана следующим образом:



Энтальпии реакций (11) и (12) равны соответственно:



Подстановка уравнений (14) и (15) в уравнение (13) ведет к итоговому выражению для энтальпии образования  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ :



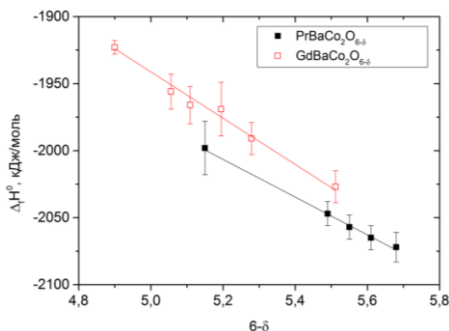


Рисунок 11 – Стандартная энтальпия образования  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  при 298 К в зависимости от содержания кислорода в сравнении с  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  [18]

Энтальпия растворения  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  по реакции (10) была определена для его аттестованных образцов с различным содержанием кислорода. Стандартная энтальпия образования  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  в зависимости от содержания кислорода представлена на рисунке 11 в сравнении с  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ . Ее уменьшение с ростом содержания кислорода указывает на увеличение относительной термодинамической устойчивости  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  с уменьшением  $\delta$ . Во всем диапазоне исследованных составов стандартная энтальпия образования  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  является более отрицательной по сравнению с  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ . Другими словами, относительная термодинамическая устойчивость  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  превышает таковую для  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ . Поэтому можно ожидать, что катоды на основе  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  начинают взаимодействовать с материалом электролита при более высоких температурах по сравнению с катодами на основе  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .

### Химическая совместимость двойных перовскитов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$

Химическую совместимость  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) исследовали методом контактных отжигов в интервале температур 800–1200 °С с шагом 50–100 °С и выдержкой 12 часов в каждой температуре. В качестве примера, рентгеновские дифрактограммы смесей  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  с  $x=0, 0.6$  и электролита SDC после отжига при различных температурах на воздухе представлены на рисунке 12.

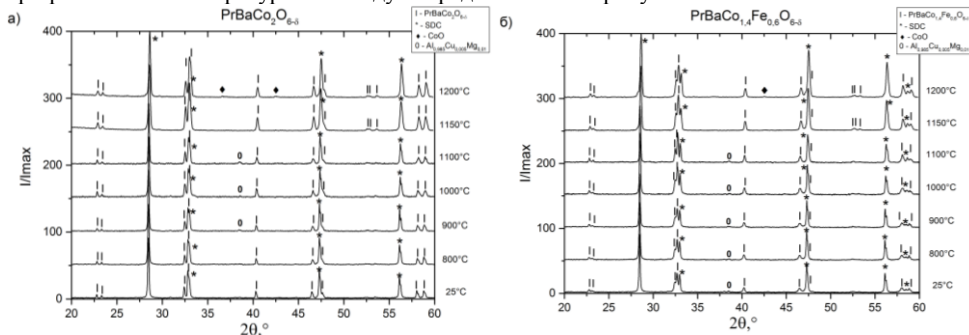


Рисунок 12 – Рентгеновские дифрактограммы смесей  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  и электролита SDC с  $x=0$  (а) и  $x=0.6$  (б) после отжига при различных температурах на воздухе

Как видно, вплоть до 1150 °С включительно химическое взаимодействие между  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  и SDC не наблюдается. Однако после 12-ти часового отжига при 1200 °С в смесях обнаруживаются следы третьей фазы  $\text{CoO}$ . Рефлексы, которые могли бы быть отнесены к другим продуктам, отсутствуют на дифрактограммах.

Таким образом, все исследованные образцы  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  показывают отличную химическую совместимость с электролитом SDC при типичных температурах припекания катода к электролиту в диапазоне 900 – 1150 °С. Результаты исследования химической совместимости  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  с электролитом SDC подтверждают предположение, сделанное на основе термохимических измерений, так как известно [19], что  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  начинает химически взаимодействовать с SDC на воздухе при температуре около 1050 °С.

### Поляризационное сопротивление катодов на основе $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$

Поляризационное сопротивление катодов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0; 0,2; 0,4; 0,6$ ), припеченных к электролиту с SDC при 1150 °С, измеренное методом импедансной спектроскопии в симметричной ячейке  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta} \mid \text{SDC} \mid \text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ , представлено на рисунке 13 в зависимости от температуры и содержания железа при различных температурах на воздухе.

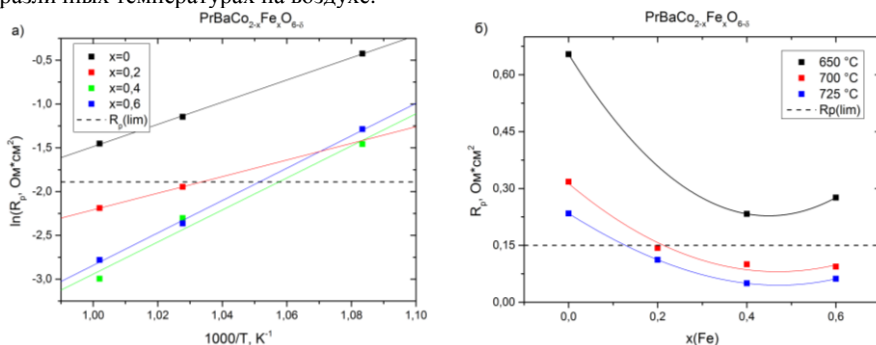


Рисунок 13 – Поляризационное сопротивление катодов на основе  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  в зависимости от температуры (а) и содержания железа при различных температурах (б) на воздухе:  $R_p(\text{lim})$  – предельно допустимая величина поляризационного сопротивления катода согласно [20]; линии проведены для удобства восприятия

Как видно, добавление железа заметно уменьшает поляризационное сопротивление полученных катодов. Наименьшее поляризационное сопротивление при исследованных температурах на воздухе показал образец  $\text{PrBaCo}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{6-\delta}$ . Важно отметить, что величина поляризационного сопротивления катодов на основе  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  с  $x=0,2; 0,4$  и  $0,6$  уже при температуре 700 °С меньше пороговой величины  $0,15 \text{ Oм} \cdot \text{cm}^2$ , определяющей возможность их использования в качестве катода среднетемпературных ТОНЭ [20].

Таким образом, добавление железа в  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  существенно улучшает электрохимические характеристики катодных материалов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ . Очевидно, что эти свойства катодов на основе исследованных двойных перовскитов могут быть дополнительно улучшены путем оптимизации их морфологии и микроструктуры.

## Выводы

1. Методом рентгенографического анализа *in situ* установлено, что в исследованном интервале температур 298 – 1323 К на воздухе двойные перовскиты  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) имеют тетрагональную структуру, тогда как в средах с пониженным  $p\text{O}_2$  структура  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  претерпевает  $P4/mmm - Pmmm$  переход, температура которого понижается с уменьшением  $p\text{O}_2$ . Показано, что химическое расширение решетки  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) отсутствует при повышении температуры в силу антибатного относительного изменения параметров  $a$  и  $c$ .

2. Методом калориметрии растворения определена стандартная энтальпия образования оксидов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ) при 298 К в зависимости от индекса кислородной нестехиометрии  $\delta$ . Показано, что энтальпия образования  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  уменьшается с ростом содержания кислорода, что указывает на одновременное увеличение относительной термодинамической устойчивости  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .

3. Методами кулонометрического и окислительно-восстановительного титрования, а также термогравиметрического анализа определены зависимости кислородной нестехиометрии  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ) от температуры и парциального давления кислорода в интервалах  $1023 \leq T, \text{K} \leq 1323$  и  $10^{-5} \leq p\text{O}_2/\text{атм} \leq 0,21$  соответственно. Показано, что с увеличением температуры и уменьшением парциального давления кислорода в атмосфере кислородная нестехиометрия в оксидах  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ) значительно увеличивается, тогда как с ростом содержания железа – уменьшается.

4. В результате анализа дефектной структуры  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ) установлено, что она с одинаковой адекватностью описывается тремя различными моделями, в рамках которых определены константы равновесия процессов дефектообразования и рассчитаны концентрации дефектов как функции парциального давления кислорода, температуры и кислородной нестехиометрии.

5. Поляризационным методом с использованием микроэлектрода  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  определена парциальная кислород-ионная проводимость оксида  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0,4$ ) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в интервалах  $873 \leq T, \text{K} \leq 1073$  и  $10^{-5} \leq p\text{O}_2/\text{атм} \leq 0,21$  соответственно. Показано, что кислород-ионная электропроводность  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0,4$ ) на несколько порядков меньше общей, но при этом подвижность ионов кислорода существенно превышает таковую для  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , где Ln – PЗЭ, отличный от Pr. Рассчитаны основные параметры кислород-ионного транспорта: подвижность и коэффициент самодиффузии ионов кислорода, числа переноса и энергия активации самодиффузии кислорода.

6. Определены зависимости термо-ЭДС и общей электропроводности оксидов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ) от температуры и парциального давления кислорода в интервалах  $1023 \leq T, \text{K} \leq 1323$  и  $10^{-5} \leq p\text{O}_2/\text{атм} \leq 0,21$  соответственно. Показано, что общая электропроводность уменьшается с понижением парциального давления кислорода в атмосфере и увеличением содержания железа в  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ). Установлено, что общая электропроводность значительно уменьшается, а термо-ЭДС существенно увеличивается с уменьшением содержания кислорода в  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ), но оба свойства слабо зависят от температуры.

7. В результате модельного анализа с привлечением моделей дефектной структуры показано, что экспериментальная термо-ЭДС  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ) лучше описывается в рамках приближения локализованных электронных носителей с

учетом изменений степени окисления Pr, однако и в этом случае полного согласия между моделью и экспериментом достичь не удается.

8. Установлено, что на воздухе двойные перовскиты  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ) химически совместимы с электролитом  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  до  $1150^\circ\text{C}$  включительно, так как до этой температуры отсутствует химическое взаимодействие между ними. В результате измерений поляризационного сопротивления катодов на основе указанных составов в контакте с  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  установлено, что увеличение содержания железа уменьшает поляризационное сопротивление катода на основе  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0,6$ ).

#### Цитируемая литература:

1. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , closely related to the “112” structure // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1999. – V. 142. – P. 247–260.
2. Anderson P.S., Kirk C.A., Knudsen J., Reaney I.M., West A.R. Structural characterisation of  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  phases (RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) // *Solid State Sciences*. – 2005. – V. 7. – P. 1149–1156.
3. Zhang K., Ge L., Ran R., Shao Z., Liu S. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs // *Acta Materialia*. – 2008. – V. 56. – P. 4876–4889.
4. Taskin, A.A., Lavrov, A.N., Yoichi A. Transport and magnetic properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  single crystals: A cobalt oxide with square-lattice  $\text{CoO}_2$  planes over a wide range of electron and hole doping // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V. 71. – P. 134414-1–134414-28.
5. Tarancón A., Marrero-López D., Peña-Martínez J., Ruiz-Morales J.C., Núñez P. Effect of phase transition on high-temperature electrical properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  layered perovskite // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – P. 611–618.
6. Pekala M., Mucha J., Baran M., Troyanchuk I., Krzymanska B., Szymczak H. Magneto-transport in orthocobaltite  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – V. 292. – P. 385–393.
7. Diaz-Fernandez Y., Malavasi L., Mozzati M. C. Effect of oxygen content on properties of the  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  layered cobaltite // *Physical Review B*. – 2008. – V. 78. – P. 144405-1–144405-10.
8. Cox-Galhotra R.A., Huq A., Hodges J.P., Kim J.-H., Yu C., Wang X., Jacobson A.J., McIntosh S. Visualizing oxygen anion transport pathways in  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  by in situ neutron diffraction // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1. – P. 3091–3100.
9. Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of the double perovskite  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 180. – P. 1620–1625.
10. Frontera C., Caneiro A., Carrillo A.E., Oro´-Sole´ J., Garcia-Munoz J.L. Tailoring Oxygen Content on  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  Layered Cobaltites // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17. – P. 5439–5445.
11. Leonidov I.A., Patrakeeve M.V., Mitberg E.B., Leonidova O.N. Thermodynamic and structural properties of  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  // *Inorganic Materials*. – 2006. – V. 42. – P. 196–201.
12. Suntsov A.Yu., Leonidov I.A., Patrakeeve M.V., Kozhevnikov V.L. High-temperature electron-hole transport in  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – V. 184. – P. 1951–1955.

13. Suntsov A.Yu., Leonidov I.A., Patrakeev M.V., Kozhevnikov V.L. Defect equilibrium in  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  at elevated temperatures // Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – V. 206. – P. 99–103.
14. Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of the double perovskite  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  // Solid State Ionics. – 2010. – V. 180. – P. 1620–1625.
15. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry, crystal and defect structure of the double perovskite  $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$  // Solid State Ionics. – 2012. – V. 218. – P. 13–17.
16. Jin F., Xu H., Long W., Shen Y., He T. Characterization and evaluation of double perovskites  $\text{LnBaCoFeO}_{5+\delta}$  (Ln= Pr and Nd) as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 243. – P. 10–18.
17. Kim G., Wang S., Jacobson A.J., Reimus L., Brodersen P., Mims C. A. Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  with a perovskite related structure and ordered A cations // Journal of Materials Chemistry. – 2007. – V. 17. – P. 2500–2505.
18. Ivanov I.L., Malyshev D.A., Tsvetkova N.S., Sereda V.V., Kiselev E.A., Zuev A.Yu., Tsvetkov D.S. Oxygen content and thermodynamics of formation of double perovskites  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (RE = Gd, Pr) // Thermochemica Acta. – 2014. – V. 578. – P. 28–32.
19. Tsvetkova N.S., Zuev A.Yu., Tsvetkov D.S. Investigation of  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0, 0.2$ ) –  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 243. – P. 403–408.
20. Brandon N.P., Skinner S., Steele B.C.H. Recent Advances in Materials for Fuel Cells // Annual Review of Materials Research. – 2003. – V. 33. – P. 183–213.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Urusov I.V., Zuev A.Yu. Thermodynamics of formation of double perovskites  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  (M= Fe, Mn;  $x = 0, 0.2$ ) // Thermochemica Acta. – 2011. – V. 519. – P. 12–15.
2. Ivanov I.L., Tsvetkov D.S. The Crystal Structure and Oxygen Nonstoichiometry of Layered Perovskites  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0; 0.2; 0.4; 0.6$ ) // Physics of Particles and Nuclei Letters. – 2011. – V. 8. – P. 1056–1057.
3. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry, crystal and defect structure of the double perovskite  $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$  // Solid State Ionics. 2012. – V. 218. – P. 13–17.
4. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Yu. Crystal structure and oxygen content of the double perovskites  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  // Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – V. 199. – P. 154–159.
5. Ivanov I.L., Malyshev D.A., Tsvetkova N.S., Sereda V.V., Kiselev E.A., Zuev A.Yu., Tsvetkov D.S. Oxygen content and thermodynamics of formation of double perovskites  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (RE = Gd, Pr) // Thermochemica Acta. – 2014. – V. 578. – P. 28–32.

Другие публикации:

6. Ivanov I.L., Sereda V.V., Tsvetkov D.S., Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry and charge transfer in double perovskite  $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$  // 18th International Conference

on Solid State Chemistry, Warsaw, Poland, 3–8 July 2011. Book of poster abstracts. Warsaw. 2011. P. 196.

7. Иванов И.Л., Цветков Д.С., Зуев А.Ю. Кристаллическая структура и термодинамика образования двойных перовскитов  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0-0.6$ ) // «Международный Год Химии» – тезисы докладов молодежной конференции. Казань. 6–7 октября 2011. С. 50–51.

9. Ivanov I.L., Tsvetkov, D.S., Saricheva N.S., Sereda V.V., A.Yu. Zuev Defect structure, thermodynamic stability and cathodic behavior of double perovskites  $\text{REBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{RE}=\text{Gd, Pr, Nd}$ ;  $\text{M}=\text{Fe}$ ;  $x=0-0.6$ ) in  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  based SOFC // 4th European Fuel Cell Piero Lunghi Conference and Exhibition, Rome, Italy, 13–16 December 2011. Book of abstracts. Rome. 2011. P. 71.

10. Иванов И.Л., Зуев А.Ю., Цветков Д.С. Термодинамика образования и кристаллическая структура  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0-0.6$ ) // «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург. 2012. С. 186–187.

11. Иванов И.Л., Цветков Д.С., Малышкин Д.А., Зуев А.Ю. Электронный и ионный транспорт в двойных перовскитах  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0-0.5$ ) // «11-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела»» – труды совещания. Черноголовка. 2012. С. 136.

12. Ivanov I.L., Tsvetkov D.S., Malyshkin D.A., Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry and crystal structure of double perovskites  $\text{REBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{RE}=\text{Gd, Pr}$ ;  $x=0-0.6$ ) // Nonstoichiometric Compounds V, Taormina, Sicily, Italy, 2012. Book of abstracts. Taormina. 2012. P. 69.

13. Иванов И.Л., Азанов Б.Ф., Цветков Д.С. Кислородная нестехиометрия и термодинамика образования двойных перовскитов  $\text{ABaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{A}=\text{Gd, Pr}$ ) // «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург. 23–26 апреля 2012. С. 176–177.

14. Иванов И.Л., Цветкова Н.С., Цветков Д.С., Малышкин Д.А., Зуев А.Ю. Двойные перовскиты состава  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0; 0.2$ ) как перспективные катодные материалы среднетемпературных топливных элементов // «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» – тезисы Всероссийской конференции с международным участием. Черноголовка. 1–5 июля 2013. С. 119.

15. Ivanov I.L., Zuev A.Yu., Sarycheva N.S., Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Malyshkin D.A. Defect structure, thermodynamic stability and cathode behavior of double perovskites  $\text{REBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{RE}=\text{Gd, Pr}$ ;  $x=0-0.6$ ) in  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  based SOFC // 19th International Conference on Solid State Ionics Kyoto, Japan, 2013. Book of abstracts. Kyoto. 2013. P. 336.

16. Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Tsvetkov D.S., Zuev A.Yu. Crystal structure and oxygen content of double perovskites  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  // 14th European conference on solid state chemistry, Bordeaux, France, July 7–10 2013. Book of abstracts. Bordeaux. 2013. P. 208.